

Pu 和 Tc 在北山新场花岗岩及其裂隙 填充物中的扩散行为

周 舵, 王 波, 陈 曦, 商澄铭, 陈 平, 周明芳

中国原子能科学研究院 放射化学研究所, 北京 102413

摘要: 为评估我国高放废物深地质处置库预选区场址的长期安全性, 针对我国北山预选区新场花岗岩及其裂隙填充物, 系统开展了关键放射性核素²³⁸Pu 和⁹⁹Tc 的扩散行为实验。通过恒定源贯穿扩散法测定了低氧条件下核素在北山新场花岗岩完整样片及北山新场花岗岩裂隙填充物中的有效扩散系数(D_e), 结果显示: 对于北山新场花岗岩完整样片和北山新场花岗岩裂隙填充物, 有效扩散系数的大小顺序均为: $D_e(\text{HTO}) > D_e(\text{Tc}) > D_e(\text{Pu})$; 由于北山新场花岗岩完整样片的致密度远大于其裂隙填充物的致密度, 导致 HTO、²³⁸Pu 和⁹⁹Tc 在北山新场花岗岩完整样片中的有效扩散系数远小于其在裂隙填充物中的有效扩散系数。本研究证实, 相对 HTO 而言, 北山新场花岗岩及其裂隙物均对²³⁸Pu 和⁹⁹Tc 的迁移具有一定程度上的阻滞效果, 但对 Pu 效果更显著, 可能是 Pu 与这两种介质存在更复杂的吸附反应。值得注意的是, 花岗岩完整岩片对某些核素可能不能简单当作均匀介质对待, 其中可能存在优势通道, 不利于核素的阻滞。

关键词: ²³⁸Pu; ⁹⁹Tc; 北山新场花岗岩; 裂隙填充物; 扩散

中图分类号: TL942.1

文献标志码: A

文章编号: 0253-9950(2025)06-0635-08

doi: 10.7538/hhx.2025.47.06.0635

Diffusion Behavior of Pu and Tc in Beishan Xinchang Granite and Its Fissure Filling

ZHOU Duo, WANG Bo, CHEN Xi, SHANG Cheng-ming, CHEN Ping, ZHOU Ming-fang

Department of Radiochemistry, China Institute of Atomic Energy, Beijing 102413, China

Abstract: The present study aims to systematically evaluate the barrier performance of the Xinchang granite and its fracture system in Beishan candidate area of China's high-level radioactive waste(HLRW) deep geological disposal repository against key radionuclides. By adopting the internationally recognized constant-source through-diffusion experimental method, migration parameters of HTO(as a reference tracer) and two key radionuclides, ²³⁸Pu and ⁹⁹Tc, were determined in both media under strictly controlled low-oxygen experimental conditions(O_2 concentration $< 1 \times 10^{-6}$). The experimental results show that effective diffusion coefficients present obvious variability in the intact Xinchang granite samples: $D_e(\text{HTO}) = (2.1 \pm 0.0) \times 10^{-13} \text{ m}^2/\text{s} > D_e(\text{Tc}) = (5.3 \pm 2.1) \times 10^{-14} \text{ m}^2/\text{s} > D_e(\text{Pu}) = (2.5 \pm 0.5) \times 10^{-14} \text{ m}^2/\text{s}$. This suggests that, compared to HTO, a neutral molecule, TcO_4^- anions and $\text{Pu}(\text{IV})$ colloids/ions are more strongly retarded. Notably, the diffusion coefficients increase significantly in the fracture infill, as demonstrated by:

收稿日期: 2025-06-04; 修订日期: 2025-10-04

基金项目: 核设施退役及放射性废物治理科研项目(BD21000103)

$D_e(\text{HTO})=(3.9\pm 0.3)\times 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s} > D_e(\text{Tc})=(2.9\pm 0.3)\times 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s} > D_e(\text{Pu})=(1.1\pm 0.4)\times 10^{-12} \text{ m}^2/\text{s}$. Comparative analysis reveals that the diffusion coefficients in granite are on average 2-3 orders of magnitude lower than those in fracture infill. This mainly results from the much higher porosity in fracture infill, as it is not compacted in the diffusion column. This, in turn, directly confirms the critical controlling role of rock mass integrity on nuclide migration. Compared with HTO, both intact granite and fracture filling materials show some retardation effect on Pu and Tc migration, especially Pu, which may indicate that more complex reaction exist to immobilize Pu. It is particularly worrying that under the low oxygen conditions, ^{238}Pu mainly exists in the form of $\text{Pu}(\text{OH})_4$ colloids, and its effective diffusion coefficient decreases by about 2 orders magnitude compared to HTO, indicating its extremely strong retention in the granite system. Although ^{99}Tc migrated as TcO_4^- anions, part of $^{99}\text{Tc}(\text{VII})$ may be reduced to less soluble $^{99}\text{Tc}(\text{IV})$ by the reductive effect of iron minerals in Beishan granite. This study confirms through systematic diffusion experiments that the Xinchang New Field granite system has significant natural retardation for key radionuclides especially the intact granite section, which constitutes an effective barrier for nuclide migration. These experimental data provide important baseline parameters for the safety assessment of China's HLRW disposal repository and also provide a scientific basis for the optimization of engineering barrier design for the repository. It is recommended that the migration behavior of radionuclides under the coupling action of temperature-stress-chemical field should be further considered in subsequent research to more comprehensively evaluate the long-term safety of the disposal system.

Key words: ^{238}Pu ; ^{99}Tc ; Beishan Xinchang granite; fissure filling; diffusion

在高放废物地质处置中,花岗岩基岩和花岗岩裂隙填充物是高放废物地质处置库中的最后一道重要的天然屏障,它起着化学屏障和机械屏障的双重作用。当地下水侵入处置库,高放废物玻璃固化体与地下水接触,固化体中的核素被溶解浸出进入地下水,经过在工程屏障材料(膨润土砌块)中的扩散后,进入到处置库的远场,即在花岗岩基岩和花岗岩裂隙填充物中扩散迁移,最终可能迁移到地表生物圈,影响人类生存空间。放射性核素在导水裂隙中的迁移和阻滞现象是花岗岩处置库安全评价的关键场景之一,对安全分析结果有重要影响^[1-3]。 ^{239}Pu 和 ^{99}Tc 的半衰期分别为 $2.41\times 10^4 \text{ a}$ 和 $2.11\times 10^5 \text{ a}$,是高放废物地质处置重点关注的放射性核素。 ^{239}Pu 和 ^{99}Tc 在花岗岩基岩和花岗岩裂隙填充物中的扩散作用在一定程度上决定了 ^{239}Pu 和 ^{99}Tc 能在处置库远场中迁移多远,也是衡量处置库能否安全处置高放废物的重要指标之一。

目前国内外开展了部分核素在花岗岩中的迁移行为研究,主要关注核素的扩散行为,利用不同技术方法获取了核素在花岗岩中的有效扩散系数。André等^[4]利用电场加速带电离子 Cs^+ 在花岗岩中的扩散,获得的吸附分配系数与粉末花岗

岩有大偏差。Muuri等^[5-6]采用内扩散和数字放射自显影技术研究了Cs和Ba在花岗岩块中的扩散深度信息,获取了它们的有效扩散系数。Alonso^[7]、Tsai^[8]等开发了卢瑟福背散射光谱法获得了U、Cs、Eu在花岗岩中的有效扩散系数。Sardini等^[9]基于花岗岩的矿物图,构建了花岗岩块中的裂隙网,并反演计算了 ^{14}C 的外扩散数据,建立了表现扩散系数与孔隙率的关系。文献[10-11]综述了围绕高放废物地质处置开展的放射性核素的吸附和扩散研究结果,主要包括实验数据、构建模型和计算程序等。王春丽等^[12]对Se在我国高放废物地质处置库预选围岩北山花岗岩中的扩散研究进行了总结,重点分析温度对 $^{75}\text{Se}(\text{IV})$ 在北山花岗岩中扩散的影响及可能的影响机制。更进一步地,Yang等^[13]利用电子探针扫描发现花岗岩中主导 $\text{Se}(\text{IV})$ 吸附的矿物是黑云母,结合X射线光电子能谱和X射线吸收能谱推测 $\text{Se}(\text{IV})$ 主要与黑云母中的Fe发生双键螯合作用。国内对Tc和Pu在花岗岩中的迁移行为研究较少,党海军等^[14]采用穿透扩散法研究了Pu在花岗岩中的扩散行为,获得了 $26\text{ }^\circ\text{C}$ 下离子强度为 0.1 mol/L 的中性水溶液环境中Pu的有效扩散系数。未见Tc和Pu在裂隙填充物中迁移行为的相关报道。

因此本工作拟通过贯穿扩散法,模拟深地下低氧环境,在低氧手套箱内系统开展 ^{239}Pu 和 ^{99}Tc 在花岗岩基岩及其裂隙填充物中的扩散行为研究,以获得其有效扩散系数,为处置库长期安全评价提供重要参数。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

$\text{NH}_4^{99}\text{TcO}_4$ (0.1 mol/L NH_4OH 溶液),放射性浓度为 2.0×10^7 Bq/mL,英国 Amer-sham 公司; Optiphase “Hisafe” 3 闪烁液,美国 PE life and analytical science 公司;北山花岗岩及其裂隙填充物和北山地下水(取自我国甘肃北山新场真实地下水 BS28 井(深度 480~520 m)),由北京核工业地质研究院提供。其他试剂均为市售分析纯。

^{238}Pu 溶液: 定量移取 1 mL $^{238}\text{Pu}(\text{ClO}_4)_4$ 溶液于隔膜式电解槽阳极室中,再加入 2 mL 0.1 mol/L 的 HClO_4 溶液,搅拌,往阴极室中加入 0.1 mol/L 的 HClO_4 溶液,使液面与阳极室液面齐平。电解,电压为 1.5 V,电解时间为 4 h,电解结束后,从电解槽中移取 2 mL Pu 溶液于含有 3 mL 重蒸水的 15 mL 聚丙烯离心管中,振荡,调节溶液 pH 值为 5,给离心管加盖密封,放置过夜,第二天,重新调节溶液 pH 值为 5,用截留分子量为 10 000 的膜过滤,将滤液等体积分为两份,分别置于两支经硅烷预处理后的 10 mL 富硼玻璃离心管中,再各加入 5.0 mL 0.5 mol/L 的甲基苯并三氮唑(TTA)-二甲苯溶液,萃取 10 min,离心分相,弃去有机相,水相中 Pu 以 $\text{Pu}(\text{V})$ 存在,备用。

移液器,法国吉尔森公司;低氧工作箱,氩气氛,氧体积分数 $\leq 5 \times 10^{-6}$,米开罗那公司;ML204T 电子天平,精度 0.1 mg,梅特勒-托利多国际贸易有限公司;QUANTULUS1220 型超低本底液闪谱仪,美国 PE 公司;Axio lab.A1 POL 型蔡司偏光显微镜,蔡司公司;ZYB-II 型真空加压饱水实验装置,真空精度 0.002 MPa,南通华兴石油仪器有限公司;X’Pert PRO X 射线粉末衍射仪, Panalytical 公司;MacroMR12-150H-I 型低场核磁共振谱仪,苏州纽迈分析仪器股份有限公司。

1.2 实验方法

(1) 花岗岩表征

利用偏光显微镜和 X 射线粉末衍射分析花岗岩及其裂隙填充物的矿物组成。偏光显微镜分

析方法需要将花岗岩先切割成小块并用环氧树脂粘在载玻片上,将另一面磨削至标准厚度 0.03 mm。利用矿物晶体光学性质的各向异性,在不同光照条件下(单偏光 vs. 正交偏光)观察和测量其各种光学参数,从而实现对其矿物的鉴定和特征描述。X 射线粉末衍射需先将花岗岩和裂隙填充物研磨成粉并过 200 目筛,根据特征衍射峰定性定量分析花岗岩的物相组成。

采用低场核磁共振谱仪测定实验用岩石样品的孔隙率。先由真空加压饱水装置将花岗岩块进行饱水,通过低场核磁共振谱仪分析花岗岩中饱和水的含量,反演计算花岗岩的孔隙率。通过该方法测得的花岗岩孔隙率介于 0.82%~1.26% 之间,平均孔隙率为 1.07%。

(2) 花岗岩片扩散实验方法

扩散装置示意图示于图 1。扩散装置分为三部分,即:源液池、样品室及样品收集池。实验采用恒定源扩散,为保证整个实验过程中源项浓度保持不变,设计源液池体积为 800 mL,样品收集池体积为 100 mL。考虑到 Pu、Tc 的性质,扩散装置材质选用聚四氟乙烯。采用酒精浸泡或擦拭法对扩散装置进行清洗,然后使用去离子水再次冲洗,自然晾干,待用。做 3 组平行样品,编号为 1#、2#、3#。

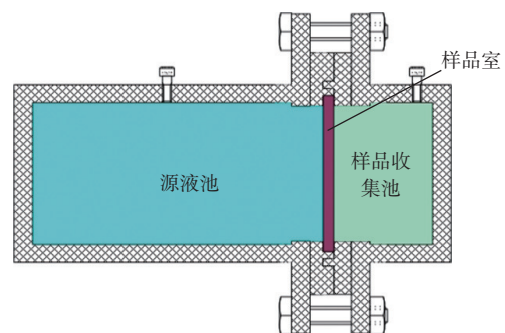


图 1 花岗岩片扩散装置示意图

Fig. 1 Schematic diagram of granite chip diffusion device

切割、打磨花岗岩将其制为厚度 4.0 mm、直径 63.0 mm 的样品。将其夹于源液池和样品收集池中间(样品室)。为使其密封,在花岗岩样品两侧均添加 0.5 mm 厚的硅胶垫片,并将组装好的扩散装置使用螺母拧上。扩散实验前,需要对扩散装置进行密闭性检测。即在扩散装置源液池中加满北山地下水(其成分列入表 1(实测 pH=7.8)),然后将其置于平整的桌面上放置 72 h 后,使用易

表1 北山新场地下水成分(BS28井)

Table 1 Composition of groundwater in Beishan Xinchang(BS28 well)

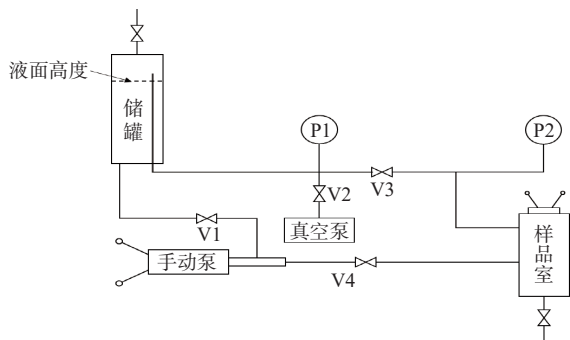
离子	$\rho/(\text{mg}\cdot\text{L}^{-1})$
Na^+	632.0
K^+	9.6
Ca^{2+}	139.0
Mg^{2+}	21.9
总 CO_3^{2-}	112.0
Cl^-	645.0
总 SO_4^{2-}	706.0
F^-	1.4
NO_3^-	6.6

注: pH=7.8

吸水的过滤纸条蘸取样品收集池底部,如果滤纸湿润说明扩散装置可能漏水,需要重新组装或加厚垫片。本实验在密封性检验时,装置密封性均良好。

实验前,花岗岩需要使用饱水装置进行真空加压饱水,饱水后的花岗岩岩片采用低场核磁共振谱仪进行孔隙率测定。真空加压饱水装置的示意图示于图2。该装置由一个储罐、真空泵、手动泵、真空表和压力表及样品室组成。实验时,首先开启真空泵,将整个体系处于真空状态,并保持24 h以上,使花岗岩内部的气压大于外部气压,从而将孔隙打开;其次,通过调节样品室下面的阀门将地下水灌入样品室中;最后,使用手动泵将储罐中的部分水打入样品室中,保持压力为15 MPa,维持一周,并定期观察压力变化,如果压力降低则需使用手动泵将储罐中水再次打入样品室。

密封测试完好后,在源液池中加入一定浓度



V1—V4为阀门, P1—P2为压力表

图2 真空加压饱水实验装置

Fig. 2 Vacuum pressure saturation water test device

用北山地下水配制的Pu、Tc溶液,并搅动均匀。每隔一定时间,从样品收集池中取出一定溶液,用于放射性活度检测,并注入等量的地下水溶液,使扩散装置两端保持压力平衡。

(3) 裂隙填充物扩散实验方法

采用排水法测得裂隙填充物扩散柱的孔隙率为60%。填充物扩散实验装置示于图3。装置包括源液池(容积50.0 mL)、三组扩散柱(取样池容积约为2.5 mL)、一组空白柱,直径8.0 mm。此装置中源液池的核素浓度和体积远大于取样池的浓度和体积,核素扩散过程中源液池浓度保持基本稳定,确保此装置扩散过程完全符合传统的Fick第二定律扩散方程。实验过程中,先将预先用北山新场地下水饱和的扩散柱1、2、3(样品4#、5#、6#)以及空白柱加装入源液池,使用扩散源液和北山新场地下水分别调控扩散柱和空白柱的液面与源液池持平。实验中定时分别取空白柱和扩散柱取样池中溶液0.200 mL,并向扩散柱和空白柱分别补加相同体积的扩散源液和地下水。所取溶液样品用超低本底液闪谱仪测其放射性核素浓度,以供后续分析。

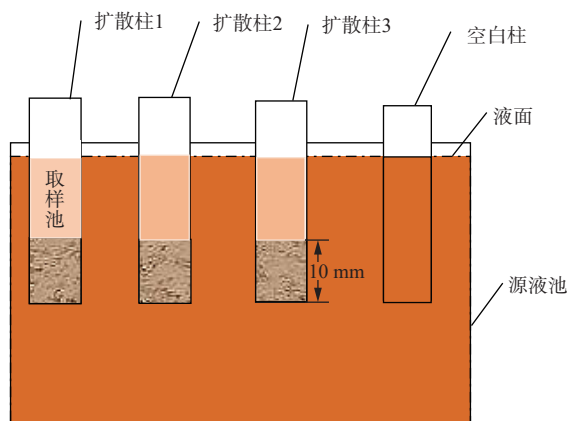


图3 裂隙填充物的扩散实验装置示意图

Fig. 3 Schematic diagram of experimental device for diffusion of fissure filler

(4) 数据处理

Pu和Tc在北山花岗岩及裂隙填充物中的扩散行为属于多孔介质中物质的扩散过程,可将介质孔内视为连续体系,因此其扩散方程符合Fick第二定律,如式(1)^[15],当 $t \rightarrow \infty$ 时,式(1)的解为式(2),如果使 C_t/C_0 对时间作图,可以获得所得曲线直线部分(当时间较大时)的斜率,通过式(3)可计算得到有效扩散系数 D_e 。

$$\frac{\partial c}{\partial t} = \frac{D_e}{\alpha} \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} \quad (1)$$

$$\frac{C_t VL}{AC_0} = \left(D_e t - \frac{\alpha L^2}{6} \right)_{t \rightarrow \infty} \quad (2)$$

$$S = \frac{C_t/C_0}{\Delta t} = \frac{A}{VL} D_e \quad (3)$$

式中: c , 扩散物质的浓度, mol/L; x , 距离, m; t , 扩散时间, s; D_e , 有效扩散系数, m^2/s ; α , 容量因子, 无量纲; C_t , 取样池中示踪剂活度浓度, Bq/L; C_0 , 源液池中示踪剂活度浓度, Bq/L; L , 扩散介质的厚度, m; V , 取样池容积, m^3 ; A , 扩散介质截面积, m^2 ; S , 取样池中示踪剂相对浓度对扩散时间的曲线斜率, s^{-1} ; Δt , 扩散曲线直线部分时间, s。

2 结果与讨论

2.1 北山花岗岩岩片与裂隙填充物的表征

采用偏光显微镜可以观察到北山新场场址的花岗岩的矿物组成, 新场场址花岗岩在偏光和正交镜片下的形貌特征示于图4。基于其无解理、他形粒状、一级黄白干涉色和波状消光的特征, 以及其板状晶形、两组近直交解理和特征的双晶结构(卡式双晶和格子状双晶), 可以分辨出花岗岩的主要矿物是石英和长石。片状形态、淡绿色和多色性, 以及异常的靛蓝色干涉色表明有少量

绿泥石存在。其产状表明该花岗岩中的原生暗色矿物(黑云母)发生了蚀变。同时存在楔形晶形、蜜黄色、极高突起和高级白干涉色, 这是楣石的特征, 它是典型的副矿物。这不仅说明了花岗岩的矿物成分主要为石英、长石(钾长石和斜长石), 并含有少量的副矿物楣石。同时, 岩石经历了后期的热液蚀变, 导致原生铁镁矿物(如黑云母)转变为了绿泥石。

北山新场花岗岩及其裂隙填充物样品的矿物组成列入表2。由表2可知: 新场花岗岩的主要矿物是长石和石英, 但未发现绿泥石和楣石, 可能是其含量太低, 低于XRD检测限值($>1\%$); 裂隙填充物中的长石含量比新场花岗岩的显著降低, 但黏土矿物含量显著增加。完全不同的矿物组成可能对核素迁移阻滞能力带来不同影响, 这对研究核素在花岗岩及其裂隙中的迁移行为预测至关重要。

2.2 Pu和Tc在花岗岩片中的扩散

HTO作为非吸附物质, 被认为不会与周围介质发生反应, 其在北山新场花岗岩片中的扩散系数可以作为参考, 方便比较Pu和Tc在北山新场花岗岩片中扩散迁移的相对快慢。 ^{238}Pu 、 ^{99}Tc 和HTO在北山新场花岗岩扩散取样池中的相对浓度随时间变化曲线示于图5。由图5(a)可知:

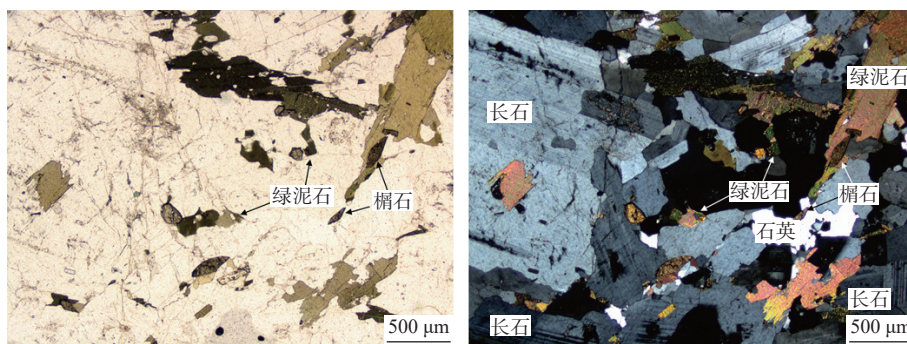


图4 新场场址花岗岩偏光镜下图片(左)和正交镜片下图片(右)

Fig. 4 Photomicrographs of granite from Xinchang site under polarizing microscope(left) and cross- microscope(right)

表2 北山新场花岗岩及其裂隙填充物样品的矿物组成

Table 2 Mineral composition of Beishan Xinchang granite and its fracture-filling samples

样品	w/ %						
	石英	长石类矿物			方解石	针铁矿	黏土矿物
		总长石	钾长石	斜长石			
新场花岗岩	33.5	61.4	38.1	23.3		5.1	
裂隙填充物	22.4	6.1	2.9	3.2	21	50.5	

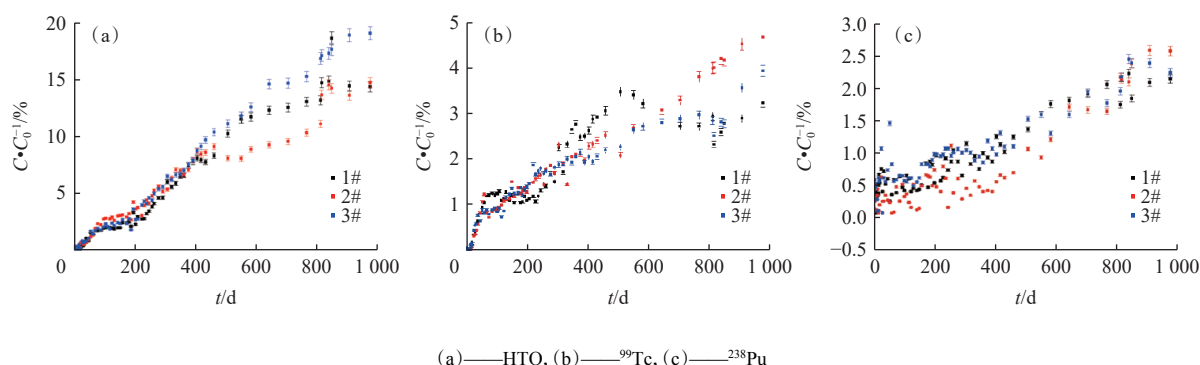


图5 室温下核素在花岗岩岩片中的穿透曲线

Fig. 5 Penetration curves of radionuclides in granite fragments at room temperature

HTO的相对浓度随时间的变化总体上表现出四个明显的区间,即在开始的第0—100 d的第I区间,HTO相对浓度基本呈线性快速增加,在第100—200 d的第II区间,HTO的相对浓度基本保持不变,在第200—400 d的第III区间,HTO相对浓度又线性增大,在随后的第400—1000 d的第IV区间,不同花岗岩岩片表现有点差异,总体上呈缓慢增加趋势,并趋近于不变。第I和第III两个区间段HTO相对浓度线性增大,表明HTO在花岗岩内形成稳定扩散梯度,并以此梯度扩散至取样池。对于均匀介质,理论上只存在一个核素相对浓度线性增大区间,这里出现两个区间,可能是由于花岗岩岩片是非均匀介质,内部复杂裂隙网形成多个优势通道,优势通道内HTO扩散快速稳定,形成第I和第III区间的线性增大区,而其他复杂裂隙的作用与均匀介质类似,需要一段较长时间才能稳定。类似的两个线性增大区间在Tc的穿透曲线中也有体现,与HTO相对浓度表现出基本一致的四个区间段,只是区间的起始截止时间和线性区间的增长斜率稍微不同,并且不同岩片上Tc的穿透曲线差异更大。说明优势通道的假设合理,并且因为Tc在溶液中以高锝酸根形式存在,是带负电的阴离子,花岗岩的界面也是带电的,所以不同岩片的裂隙开度可能严重

影响带电离子在其中的扩散迁移,从而导致观察到Tc的穿透曲线在不同岩片差异较大。在HTO穿透曲线的第IV区间后期600 d或800 d后,HTO的相对浓度基本保持不变,说明随着扩散时间增长,源液池与取样池之间的浓度差逐渐减小,最终当浓度差不足以穿透花岗岩时,花岗岩两端核素达到扩散平衡,浓度不再变化。Pu的穿透曲线与HTO和Tc不同,不仅相对浓度大大减小,穿透曲线也仅表现出两个阶段,即0~400 d左右的缓慢增长区和400~1000 d的线性增长区。这表明HTO和Tc可以通过的优势通道对于Pu无效,Pu在花岗岩中的扩散整体上与在均匀介质中的扩散一致,但不同岩片的差异还是存在的。为了方便比较,还是将花岗岩看作均匀介质,穿透曲线中相对浓度线性增加区间被用于线性拟合,并根据式(3)计算HTO、Tc和Pu在花岗岩岩片中的有效扩散系数。

HTO在1#、2#和3#新场花岗岩片中扩散穿透曲线,分别取第1—848 d、第1—848 d和第1—848 d,进行线性拟合,计算HTO在花岗岩中的有效扩散系数。同样的,对于Tc,分别取第179—506 d、第75—704 d和第186—766 d;对于Pu,分别取第319—975 d、第291—975 d和第360—975 d。计算获得的有效扩散系数 D_e 列入表3。

表3 线性拟合得到的Pu、Tc和HTO的有效扩散系数

Table 3 Effective diffusion coefficients of Pu, Tc and HTO obtained by linear fitting

核素	$D_e/(m^2 \cdot s^{-1})$ (穿透时间/d)			平均值	有效扩散系数相对偏差
	1#	2#	3#		
²³⁸ Pu	2.1×10^{-14} (319)	3.2×10^{-14} (219)	2.1×10^{-14} (360)	$(2.5 \pm 0.5) \times 10^{-14}$ (299)	20%
⁹⁹ Tc	8.5×10^{-14} (179)	4.3×10^{-14} (75)	3.2×10^{-14} (186)	$(5.3 \pm 2.1) \times 10^{-14}$ (146)	40%
HTO	2.1×10^{-13} (1)	2.1×10^{-13} (1)	2.1×10^{-13} (1)	$(2.1 \pm 0.0) \times 10^{-13}$ (1)	0%

对于北山新场花岗岩,有效扩散系数的大小排序为: $D_e(\text{HTO}) > D_e(\text{Tc}) > D_e(\text{Pu})$ 。Tc和Pu的有效扩散系数相对HTO小一个数量级,这表明,Tc和Pu更不容易穿透花岗岩,即花岗岩对Tc和Pu的阻滞效果比阻滞HTO要好,其中可能的原因是Tc和Pu在水溶液中带电导致,但Tc和Pu带电相反,静电作用应该带来相反的结果,Tc和Pu有效扩散系数均小于HTO,表明还有其他原因导致它们被阻滞。这个过程可能是Tc和Pu各自氧化还原反应导致核素阻滞在岩片内,也可能是界面吸附反应等等,需要进一步的研究去验证。Pu的有效扩散系数比Tc小,表明花岗岩对Pu的阻滞能力比Tc强。

2.3 Pu和Tc在裂隙填充物中的扩散

用恒定源法测定了 ^{238}Pu 、 ^{99}Tc 和HTO在新场花岗岩裂隙填充物中的有效扩散系数,它们在扩散装置取样池中相对浓度变化曲线示于图6。由图6(a)可见:HTO在新场花岗岩裂隙填充物中扩散速率较快,在第0—5 d时间段时取样池中HTO相对浓度呈线性急速增大,在第5—25 d

HTO相对浓度缓慢增大至峰值90%左右,随后取样池中的HTO相对浓度基本稳定在90%左右;取样池中HTO相对浓度在第0—5 d极速增加,说明裂隙填充物的压实密度小(2.0 g/cm^3),导致扩散孔隙率大,甚至存在裂隙填充物与器壁间的微小空隙,从而导致HTO急速扩散至取样池。HTO相对浓度在第二阶段的缓慢增长表明浓度梯度逐渐减小并消失,最终HTO相对浓度不再增加。HTO在4#、5#和6#三个裂隙填充物中的扩散曲线基本相同,说明裂隙填充物比较均匀。同样的,Tc的穿透曲线与HTO的比较类似,不同的是峰值以及达到峰值的时间。说明HTO和Tc在裂隙填充物中的迁移行为相似。在较大孔隙率的裂隙填充物扩散柱内,HTO和Tc在1 d内快速穿透介质到达取样池,并形成稳定的浓度梯度,核素呈线性急速增加,在第5—25 d左右,随着取样池中相对浓度增加,浓度梯度逐渐减小,在图6(a)和图6(b)中表现为相对浓度增长减缓,直至稳定在90%左右。少于100%的原因可能是取样池每次取样后的补充液的稀释作用。

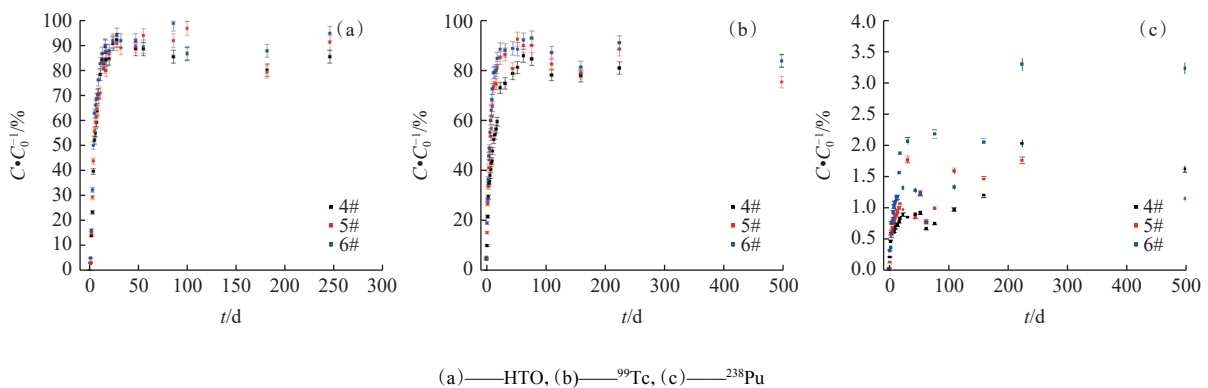


图6 室温下核素在裂隙填充物中的穿透曲线

Fig. 6 Penetration curves of radionuclides in fissure filling at room temperature

如图6(c)所示:Pu的穿透数据与HTO和Tc差异较大,首先Pu相对浓度也存在一个快速增加区,但增加幅度不大,而后在第5—20 d相对缓慢增加,这个过程近似线性增加,最后阶段Pu相对浓度变化较大,但总体上呈缓慢增加趋势。初始的快速增加阶段,说明填充物扩散柱孔隙率较大,部分Pu能够快速穿透。线性增加阶段可能原因是Pu经过与填充物的复杂作用后形成稳定的浓度梯度,从而在扩散作用下线性增加。最后浓度基本稳定了,可能原因是之前填充物吸

附的部分Pu缓慢解吸后扩散至取样池,导致存在一个较长的相对浓度缓慢增加区间。总体上讲,与花岗岩岩片相似,为了比较扩散迁移的快慢,将裂隙填充物扩散柱可以近似当作均匀介质处理,取取样池中相对浓度呈线性增长部分进行线性拟合,并使用式(3)计算获得HTO、Tc和Pu的有效扩散系数,结果列入表4。由表4可知:Pu在新场花岗岩裂隙填充物中的有效扩散系数相对较小,介于 $(0.7 \sim 1.7) \times 10^{-12} \text{ m}^2/\text{s}$;Tc和HTO在新场花岗岩裂隙填充物中的有效扩散系数相对大

两个数量级,说明Pu在花岗岩裂隙填充物上的迁移不仅仅是扩散,而是可能存在复杂的吸附或其他反应,导致Pu被阻滞,不利于迁移。相对来

说,Tc的有效扩散系数与HTO处于同一个数量级,说明实验条件下裂隙填充物对Tc的阻滞较弱。

表4 Pu、Tc和HTO在裂隙填充物中的扩散参数

Table 4 Diffusion parameters of Pu, Tc and HTO in fracture infilling material

核素	$D_e/(m^2 \cdot s^{-1})$			平均值	相对偏差	穿透时间/d
	1	2	3			
^{238}Pu	0.7×10^{-12}	1.0×10^{-12}	1.7×10^{-12}	$(1.1 \pm 0.4) \times 10^{-12}$	33%	5
^{99}Tc	2.5×10^{-10}	3.0×10^{-10}	3.3×10^{-10}	$(2.9 \pm 0.3) \times 10^{-10}$	9%	0
HTO	3.5×10^{-10}	4.0×10^{-10}	4.2×10^{-10}	$(3.9 \pm 0.3) \times 10^{-10}$	7%	0

3 结论

利用恒定源贯穿法,研究了低氧条件下Pu、Tc和HTO在新场花岗岩片和裂隙填充物中的迁移行为,并测定了其相应的有效扩散系数。比较Pu、Tc和HTO在花岗岩岩片和裂隙填充物中的有效扩散系数,可以发现:它们在花岗岩裂隙填充物中的有效扩散系数要远大于在花岗岩岩片中的,这主要是填充物扩散柱不够压实,其孔隙率远大于花岗岩岩片,但它们在花岗岩岩片和裂隙填充物中的有效扩散系数相对大小顺序基本一致,即 $D_e(\text{HTO}) > D_e(\text{Tc}) > D_e(\text{Pu})$,说明相对于HTO而言,这两种介质均可以一定程度上阻滞Tc和Pu的迁移,但对Pu的阻滞效果更好。至于其中的阻滞机理,单从简单的有效扩散系数入手,无法得出有效结论,需要其他进一步的研究,比如这两种介质对它们的吸附效果,以及更进一步的数值模拟研究。值得注意的是,对于HTO,可能无法将花岗岩岩片简单地当作均匀介质处理,其中可能存在优势通道,导致核素扩散得更快更远。

参考文献:

[1] 凌辉.高放废物地质处置安全要求及评价模式探讨[J].*世界核地质科学*,2022,39(4):712-720.

[2] 王驹,陈伟明,苏锐,等.高放废物地质处置及其若干关键科学问题[J].*岩石力学与工程学报*,2006(4):801-812.

[3] 王驹.夯实高放废物处置技术根基 保障核燃料循环产业可持续发展[J].*国防科技工业*,2022(9):40-42.

[4] André M, Neretnieks I, Malmström M E. Measuring sorption coefficients and BET surface areas on intact drillcore and crushed granite samples[J]. *Radiochim Acta*, 2008, 96(9-11): 673-677.

[5] Muuri E, Siitari-Kauppi M, Matara-aho M, et al. Cesium

sorption and diffusion on crystalline rock: Olkiluoto case study[J]. *J Radioanal Nucl Chem*, 2017, 311(1): 439-446.

[6] Muuri E, Matara-aho M, Puhakka E, et al. The sorption and diffusion of ^{133}Ba in crushed and intact granitic rocks from the Olkiluoto and Grimsel *in situ* test sites[J]. *Appl Geochem*, 2018, 89: 138-149.

[7] Alonso U, Missana T, Patelli A, et al. Study of the contaminant transport into granite microfractures using nuclear ion beam techniques[J]. *J Contam Hydrol*, 2003, 61(1-4): 95-105.

[8] Tsai S C, Lee C P, Tsai T L, et al. Characterization of cesium diffusion behavior into granite matrix using Rutherford backscattering spectrometry[J]. *Nucl Instrum Meth Phys Res, Sect B*, 2017, 409: 305-308.

[9] Sardini P, Robinet J C, Siitari-Kauppi M, et al. Direct simulation of heterogeneous diffusion and inversion procedure applied to an out-diffusion experiment: test case of Palmottu granite[J]. *J Contam Hydrol*, 2007, 93(1-4): 21-37.

[10] 王祥云,陈涛,王春丽,等.若干重要放射性核素在北山花岗岩及高庙子膨润土中的吸附和扩散研究[J].*中国科学(化学)*,2020,50(11):1585-1599.

[11] 周舵,王波,商澄铭,等.高放废物处置化学及核素迁移行为研究现状与挑战[J].*核化学与放射化学*, 2025, 47(4): 419-433.

[12] 王春丽,杨小雨,鲜东帆,等.温度对 $^{75}\text{Se}(\text{IV})$ 在我国北山花岗岩中扩散影响的再思考[J].*核化学与放射化学*,2023, 45(4):284-294.

[13] Yang X, Ge X, He J, et al. Effects of mineral compositions on matrix diffusion and sorption of $^{75}\text{Se}(\text{IV})$ in granite[J]. *Environ Sci Technol*, 2018, 52(3): 1320-1329.

[14] 党海军,侯小琳,刘文元,等.花岗岩介质中Sr、I和Pu的扩散行为[J].*核化学与放射化学*,2014,36(1):53-59.

[15] Van Loon L R, Soler J M. Diffusion of HTO, $^{36}\text{Cl}^-$, $^{129}\text{I}^-$ and $^{22}\text{Na}^+$ in Opalinus Clay: effect of confining pressure, sample orientation, sample depth and temperature[R]. Switzerland : Nagra, 2003.